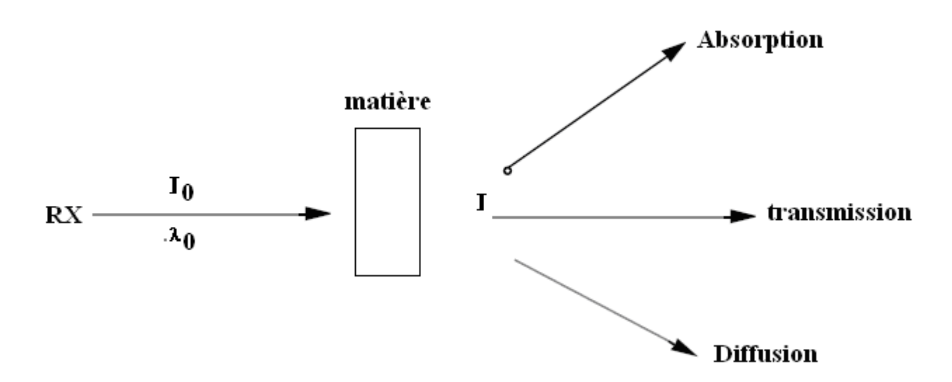
Cristallographie

Chapitre I

Diffraction des RX par les cristaux

I- Introduction :

Lorsqu'un faisceau de rayons X pénètre dans un milieu matériel, trois phénomènes peuvent avoir lieux, à savoir l'absorption, la transmission, et la diffusion.



Après traverser de la matière on constate une diminution progressive de son intensité. Cette diminution du nombre de photons, est due essentiellement à l'interaction des photons avec les électrons. Dans un tel processus, l'énergie perdue se retrouve sous deux formes: une partie EA est absorbée par le milieu, et une partie ED est diffusée et sort de la matière dans une direction différente de la direction du faisceau initial.

1. Absorption :

L'intensité du faisceau émis est plus faible que celle du faisceau incident. Ce phénomène obéit à la loi de Beer –Lambert : $\mathbf{I = I_0 exp [- \mu\rho x]}$

I_0 : L'intensité incidente

I = Intensité à la sortie d'un échantillon :

* d'épaisseur x ;

* de densité ρ ;

* de coefficient massique d'absorption µ.

Pour un composé $\mathbf{A_xB_y}$, on a :

$$\mu = \frac{x m_A \mu_A + y m_B \mu_B}{x m_A + y m_B}$$

m_A : masse atomique de A,

μ_A : coefficient massique d’absorption de A.

2-Transmission :

C’est le passage direct du rayonnement sans changement de longueur d’onde, ni de direction $\overrightarrow{S_0}$.

3- Diffusion : Tout autour de l’échantillon, il va y voir des rayons X de même longueur d’ondes et de directions différentes.

II- Lois géométriques de la Diffraction :

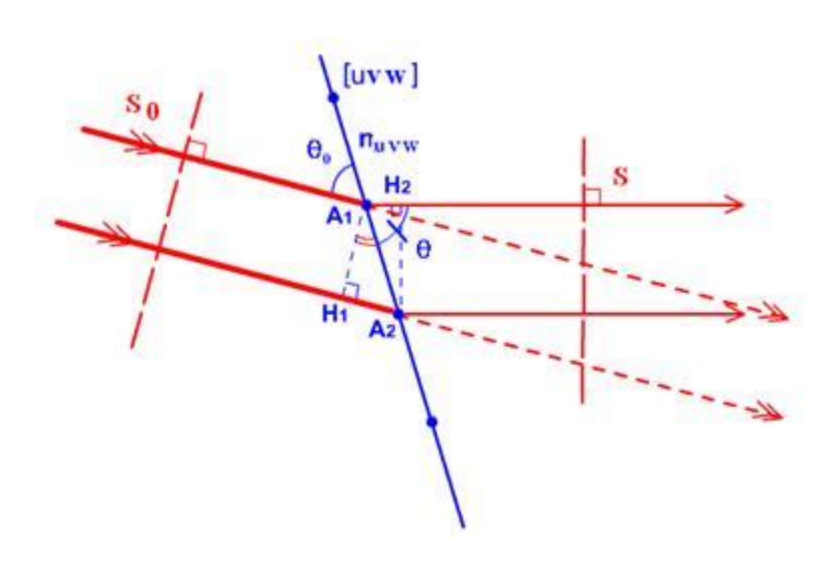
1- Relations de LAUË :

Les relations de Lauë permettent de déterminer les directions de diffractions.

Soit un réseau unidimensionnel (on considère une rangée [uvw]), on suppose connaître la direction du faisceau incident S_0 par rapport au réseau.

$\overrightarrow{S_0}$: La direction d’incidence.

θ_o : L'angle que fait la direction du rayon incident avec une rangée quelconque [uvw] du réseau, de distance nodale : n_{uvw}.



$\overrightarrow{S}$: Une direction quelconque de diffusion.

θ: C’est l'angle que fait la direction du rayon diffusé avec cette rangée [uvw].

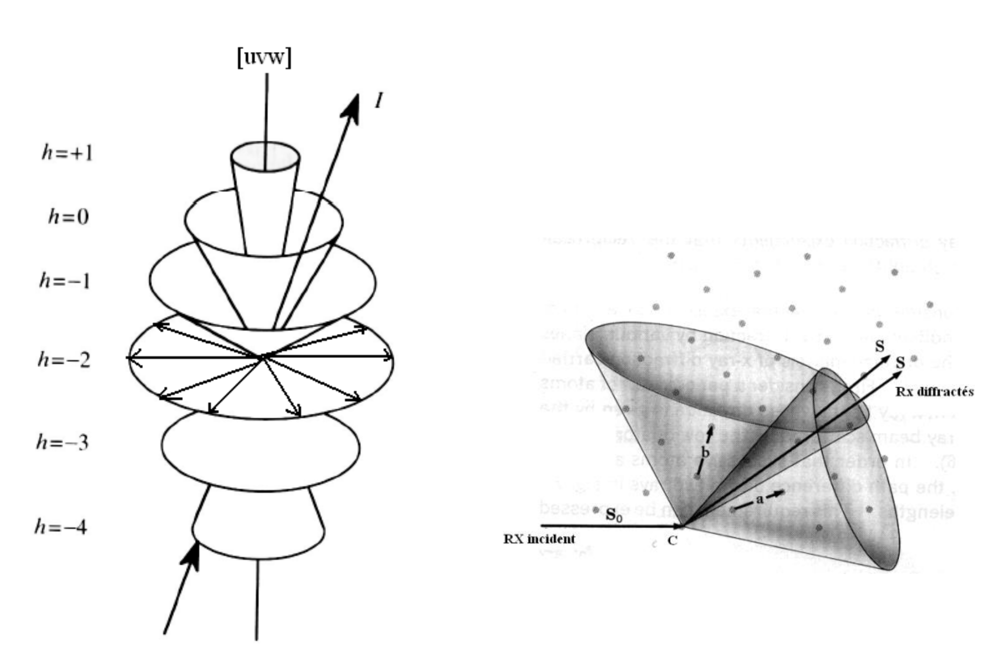
La différence de marche (chemin du rayon passant par A2 – le chemin du rayon passant par A1) entre deux rayons diffusés par deux atomes successifs A1 et A2 de la rangée s’écrit :

$\delta = A_1H_2 - H_1A_2$ d’où $\delta = n_{uvw}.\cos\theta - n_{uvw}.\cos\theta_o = n_{uvw}(\cos\theta - \cos\theta_o)$

Pour qu'il y diffraction dans la direction $\vec{S}$ il faut que la différence de marche soit égale à un nombre entier de λ d'où $\mathbf{n_{uvw} (\cos\theta - \cos\theta_o) = n \lambda}$

$\mathbf{\cos\theta = n\lambda/a + \cos\theta_o}$ l'équation d'un cône de révolution d'axe une rangée [uvw] et de demi-angle au sommet θ.

On dit que les lieux géométriques des rayons diffractés sont des cônes de demi-angle au sommet θ.



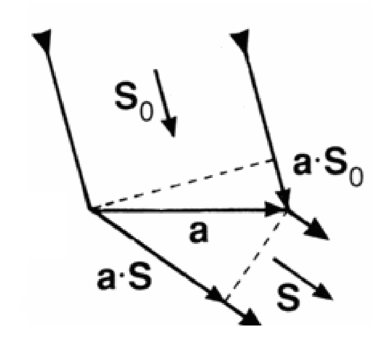
Cônes de diffractions

En terme de vecteur : Portons un vecteur $\vec{S_0}$ unitaire sur les rayons incidents et un vecteur unitaire sur les rayons diffusés dans la direction $\vec{S}$, tel que : $\left|\vec{S_0}\right| = \left|\vec{S_0}\right| = \frac{1}{\lambda}$

la différence de marche s'écrit :

$n_{uvw} (\cos\theta - \cos\theta_o) = n \lambda$

$$\frac{a}{\lambda}\left(\cos\theta - \cos\theta_0\right) = n$$



$$\frac{a}{\lambda}\cos\theta - \frac{a}{\lambda}\cos\theta_0 = n$$

$$\vec{a}\vec{S} - \vec{a}\vec{S_0} = n$$

$$\vec{a}\left(\vec{S} - \vec{S_0}\right) = n$$

En fait, dans une distribution périodique spatiale, il suffit d'écrire cette relation pour chacune des 3 rangées principales du réseau ([100], [010] et [001]). Il y aura diffraction lorsque les trois conditions seront simultanément vérifiées :

$$\vec{a}\left(\vec{S}-\overrightarrow{S_0}\right)=n_1$$
$$\vec{b}\left(\vec{S}-\overrightarrow{S_0}\right)=n_2$$
$$\vec{c}\left(\vec{S}-\overrightarrow{S_0}\right)=n_3$$

On note :

$$\left(\vec{S}-\overrightarrow{S_0}\right)=\vec{N}$$

$$\vec{a}\vec{N}=n_1$$
$$\vec{b}\vec{N}=n_2 \quad \text{Les trois relations de Lauë}$$
$$\vec{c}\vec{N}=n_3$$

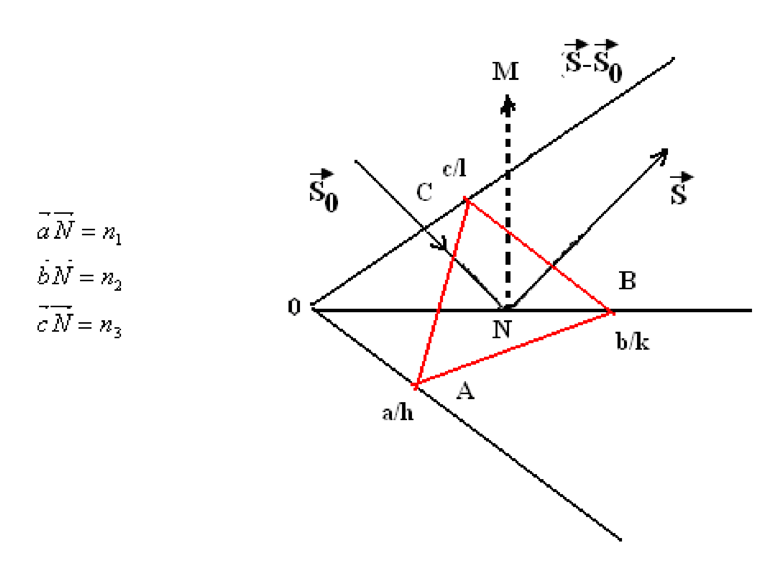
***Signification de** $\vec{N}$

$$\frac{\vec{a}\vec{N}}{n_1}=1$$
$$\frac{\vec{b}\vec{N}}{n_2}=1$$
$$\frac{\vec{c}\vec{N}}{n_3}=1$$

$$(1)-(2)\Rightarrow \frac{\vec{a}\vec{N}}{n_1}-\frac{\vec{b}\vec{N}}{n_2}=0$$
$$\left(\frac{\vec{a}}{n_1}-\frac{\vec{b}}{n_2}\right)\vec{N}=0$$
$$(1)-(3)\Rightarrow \frac{\vec{a}\vec{N}}{n_1}-\frac{\vec{c}\vec{N}}{n_3}=0$$
$$\left(\frac{\vec{a}}{n_1}-\frac{\vec{c}}{n_3}\right)\vec{N}=0$$

2- Réflexion par les plans :

Soit un plan réticulaire le plus voisin de l'origine, il coupe l'axe des x en a\h, l'axe des y en b\k et l'axe des z en c\l. Les équations de Lauë pour les paramètres a, b, c et pour les ordres respectifs n_1, n_2, n_3 s'écrivent en notation vectorielle :



$$\overrightarrow{OA} + \overrightarrow{AB} = \overrightarrow{OB}$$

$$\overrightarrow{AB} = \overrightarrow{OB} - \overrightarrow{OA}$$

$$\overrightarrow{AB} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}$$

$$\overrightarrow{BA} = \frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k}$$

$$\overrightarrow{OA} + \overrightarrow{AC} = \overrightarrow{OC}$$

$$\overrightarrow{AC} = \overrightarrow{OC} - \overrightarrow{OA}$$

$$\overrightarrow{BC} = \frac{\vec{c}}{l} - \frac{\vec{b}}{k}$$

$$\overrightarrow{CB} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}$$

Si $n_1 = h$, $n_2 = k$, $n_3 = l$

Il résulte que $\vec{N}$ est orthogonal à $\overrightarrow{BA}$ et à $\overrightarrow{CB}$ par conséquent $\vec{N}$ est orthogonal au plan ABC noté (h k l), d'où $\vec{N}$ est une rangée du réseau réciproque.

$$\overrightarrow{N} \perp (h\,k\,l)$$

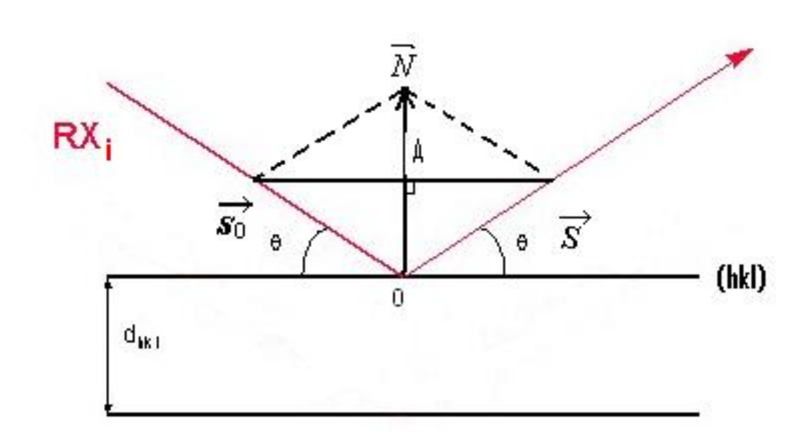
La direction de diffraction est donnée par la direction du réseau réciproque avec

$$\overrightarrow{ON} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

3- Relation de BRAGG:

Une autre méthode équivalente qui permet de déterminer la direction de diffraction et qui fait intervenir les plans réticulaires c'est la relation de Bragg.

$$\vec{a}\vec{N} = h \qquad \left|\vec{S_0}\right| = \left|\vec{S_0}\right| = \frac{1}{\lambda}$$
$$\vec{b}\vec{N} = k$$
$$\vec{c}\vec{N} = l$$



$$\sin\theta = \frac{\left|\overrightarrow{OA}\right|}{\vec{S}} = \frac{\left|\vec{N}\right|/2}{1/\lambda}$$

$$\sin\theta = \frac{\lambda\left|\vec{N}\right|}{2} \qquad \vec{N} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

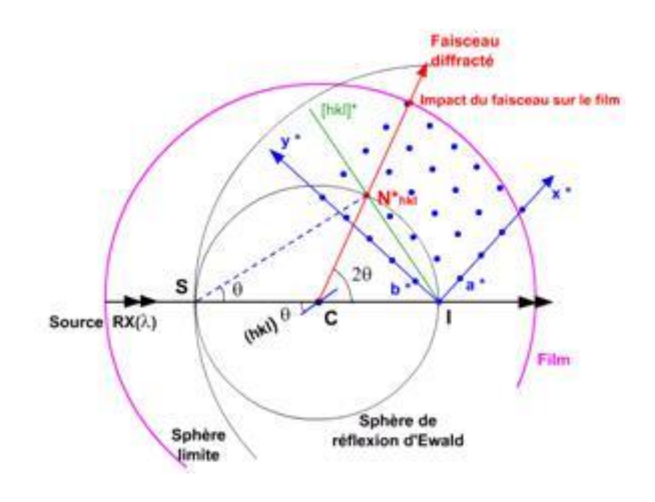
$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ L'équation de Bragg

$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ n : ordre de réflexion (N° de plan hkl)

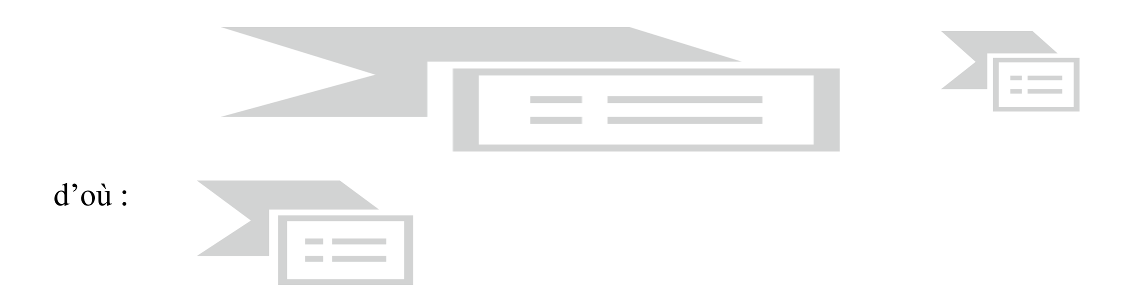
3- Notion de sphère d'Ewald

Soit un cristal placé en O reçoit un faisceau X de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde $\vec{S_0}$. Sur le trajet du faisceau, on considère un point C que l'on prend comme centre d'une sphère de rayon 1/λ, appelée sphère de réflexion ou sphère d'Ewald.
Considérons un plan diamétral de cette sphère de réflexion, contenant le faisceau incident et perpendiculaire à une famille de plans en position de diffraction
Le faisceau incident pénètre dans la sphère en S, traverse le cristal puis ressort de la sphère en I.



On construit le réseau réciproque du cristal en prenant I pour origine et en supposant que l'orientation du cristal est telle qu'un noeud n^*_{hkl} du réseau réciproque est exactement situé sur la sphère de réflexion. (Pour simplifier la figure, on a supposé que les axes Ox* et Oy* du réseau réciproque sont dans le plan de la figure).

1-Considérons le triangle SNI :
Il est rectangle en N* puisqu'il s'agit d'un triangle inscrit dont un côté est un diamètre. On a donc les relations :



d'où :

Cette expression, comparée à la loi de Bragg, montre que l'angle NSI est angle de Bragg lorsque un noeud réciproque est situé sur la sphère d'Ewald.

Les coordonnées du noeud n^*_{hkl} fournissent les indices du plan diffracteur du réseau direct.

Règle : ***Les seules directions possibles pour les faisceaux diffractés sont celles des rayons de la sphère de réflexion d'EWALD aboutissant à des noeuds du réseau réciproque situés exactement sur la sphère.***

Chapitre III

Les Méthodes de diffraction

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. Les diagrammes de diffraction obtenus vont dépendre de la longueur d'onde des rayons X, mais aussi de l'arrangement atomique interne, propre au matériau examiné.
Ainsi, la diffraction des rayons X peut être un moyen efficace d'analyse et d'identification de phases. Plus loin, on pourra déterminer avec précision à l'échelle de l'atome ou de la

molécule, l'architecture interne des matériaux. La connaissance de la structure est un élément crucial dans le processus de l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés originales.
L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à l'une ou l'autres des méthodes de caractérisation par rayons X. Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale.

Les deux grandes méthodes de diffraction sont :

- **Méthodes de poudres :**

  Méthode de Debye-Scherrer
  Diffractomètre verticale
  Méthode Guinier-De Wolff
  Méthode Guinier de Lenné

- **Méthodes de monocristaux :**

  Méthode du cristal tournant
  Méthode de Weissenberg
  Méthode de Lauë
  Méthode de précession de Burgers
  Méthode de diffraction automatique à quatre cercles.

Méthode de poudres

Méthode de Debye-Scherrer

I- Introduction :

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0,01mm). L'échantillon est ponctuel et les rayons X monochromatiques diffractés sont enregistrés sur un film circulaire centré sur l'échantillon.

II- Principe de la méthode

On fait tomber le faisceau de rayons X qui est ici **monochromatique** qui arrive dans un tube appelé collimateur, sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire (capillaire de Lindemann) ou encore étalée sur une lame mince spéciale.
L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux (microcristaux) présents (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle 2θ de Bragg. On enregistrera donc les rayons diffractés sur un film photographique. Le faisceau direct (rayon émergent situé dans le prolongement du rayon incident) est absorbé dans un autre tube appelé puits.

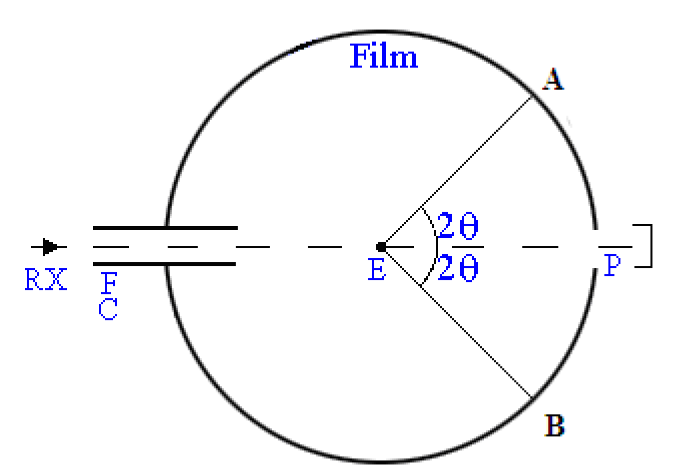


Figure 1 : Principe de la méthode de Debye-Scherrer

F, C : fente, collimateur du rayonnement X
E : place de l'échantillon
P = puits d'absorption des rayons X

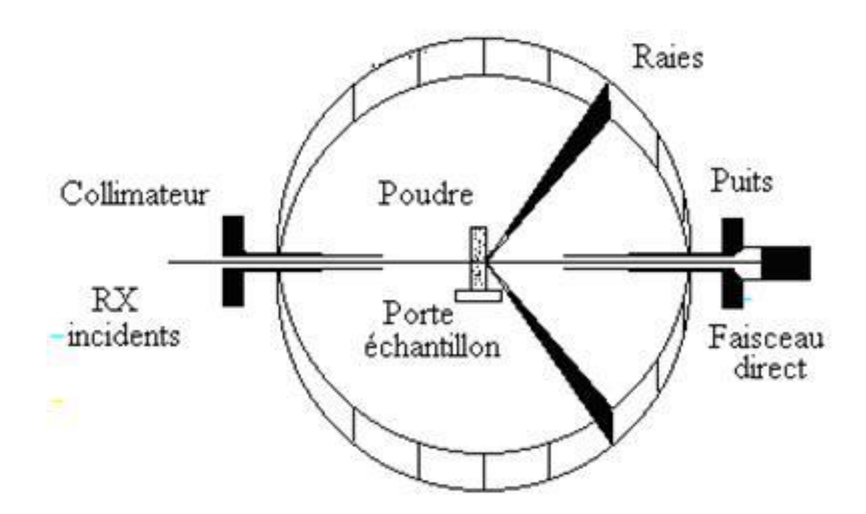


Figure 2 : La chambre de Debye-Scherrer

Avec une chambre circulaire de Debye-Scherrer, on obtient sur le film des anneaux concentriques dont chacun représente une distance réticulaire (les rayons diffractés donnent une série de cônes et coupent le film cylindrique On obtient ainsi des courbes qui sont l'intersection de ces cônes par le cylindre ces courbes sont appelées anneaux). Les (ou le) trous du film proviennent du collimateur et/ou du puits, selon le montage. On remarquera la disposition symétrique des raies aussi bien par rapport au collimateur que par rapport au puits.

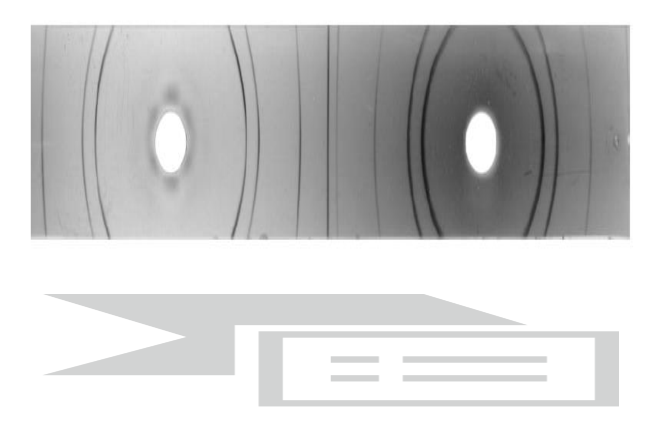


Figure 3 : Aspect du film

III- Intérêt de la méthode :

Ce diagramme permet :

- Calculer les équidistances d_{hkl} des différents plans :

$4R\theta = \widehat{AB}$ avec θ en rd et AB : distance entre deux raies symétriques en mm.

On mesurant la distance entre deux raies symétriques, on pourra calculer la distance interréticulaire, utilisant la relation de Bragg **$2d\sin\theta = n\lambda$.**

- Estimer les intensités relatives I_{hkl} de chaque réflexion, et connaître le dosage d'un mélange, les intensités relatives des raies étant proportionnelles aux concentrations des constituants du mélange.

- Déterminer les paramètres de la maille et le type de réseau (pour les systèmes à un et deux paramètres), on indexant les raies, c'est-à-dire déterminer à quel plan *h, k, l* appartient chaque raie.

  - **Exemple d'un système cubique :**

La distance interréticulaire est : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Les listes des réflexions présentes des quatre types de réseau cubiques sont :

Cas d’un cubique simple P:

1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20.

Cas d’un cubique centré I:

2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36.

Cas d’un cubique faces centrées F

3 4 8 11 12 16 19 20 24 27 28 32 35 36.

Les nombres 7 et 15 sont toujours absents car ils ne correspondent à aucune somme de carrés dentiers.

Diffractomètre de poudres

I- Introduction :

Chaque substance solide est caractérisé par un seul est unique diagramme de diffraction des rayons X. Les données de chaque diagramme sont portées sur une fiche dite « ASTM » (**A**merican **S**ociety for **T**esting **M**aterials) qui contient tous les renseignements relatifs à la substance. Une fiche contient au moins les distances interréticulaires et les intensités relatives correspondantes. Elle peut contenir d’autre informations : indices des distances interréticulaires, réseau, système cristallin, groupe spatial, paramètre, contenu de la maille, propriétés optiques etc….selon le degré de connaissance.

I- Principe de la méthode :

L'échantillon est une poudre homogène isotrope, composé de minuscules cristaux soudés entre eux, placée dans un porte-échantillon plat.
La source de rayons X est un tube sous vide, ou «tube de Coolidge», muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur), on travaille en monochromatique.
Lors de l'interaction des rayons X avec les cristallites de l'échantillon il existera toujours des plans (hkl) en position de diffraction c'est-à-dire pour lesquels la relation de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$) est vérifiée.
Les rayons diffractés sont enregistrés à l'aide d'un compteur. Le dispositif expérimental est conçu de telle façon que le compteur tourne autour d'un cercle centré sur le porte-échamtillon : le cercle goniométrique.
L'échantillon est déposé sur une plaque tangente à un cercle passant par la source de rayons X et le compteur : le cercle de focalisation. Le porte échantillon tourne sur lui-même avec une vitesse angulaire moitié de celle du compteur, de manière que la plaque porte échantillon reste toujours bissectrice des rayons incidents et diffractés.

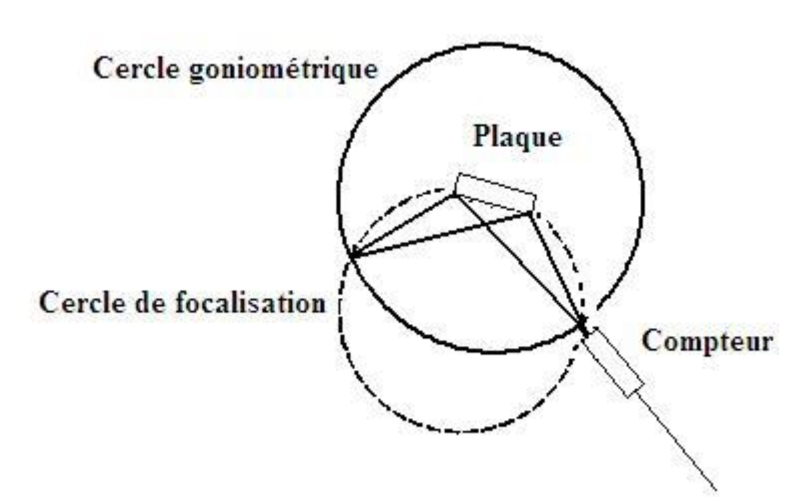


Figure 1 : Principe du diffractomètre de poudre

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, un compteur de photons X reçoit le faisceau diffracté, le transforme en signaux électriques qui, amplifiés, sont traduit en pics dont la position permet de déterminer θ et dont la surface conduit à l'intensité du rayon diffracté, cette intensité présente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ ("deux-thêta") du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme».

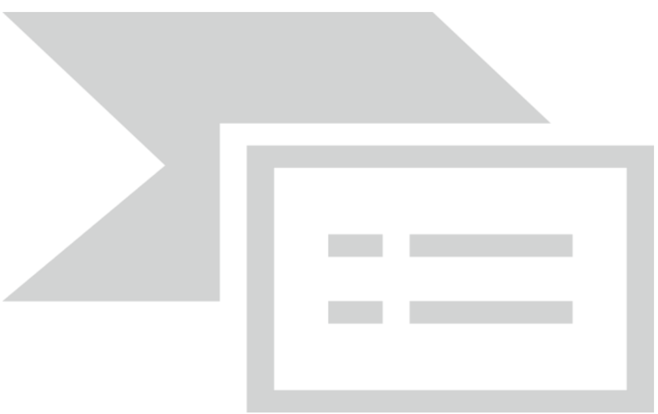


Figure 2: Mesure de l'intensité en fonction de l'angle 2θ de déviation

Plusieurs montages différents permettent la mesure, le montage le plus courant est celui de Bragg-Bretano, où l'échantillon se présente comme une plaquette, cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.
On distingue deux

La configuration θ-2θ (« thêta-deux thêta ») : le tube à rayons X est fixe, l'échantillon est animé d'un mouvement de rotation avec un angle θ et le détecteur de rayons X tourne d'un angle 2θ (**diffractomètre à deux cercles**), c'est la configuration la plus courante, en effet, le tube étant le dispositif le plus lourd et le plus encombrant, il est plus simple de le fixer

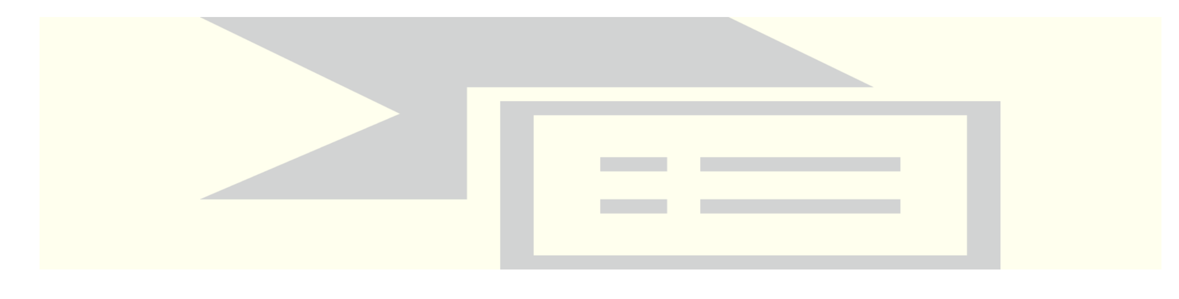


Figure 3 : Montage θ-2θ

- La configuration θ-θ (« thêta-thêta ») : l'échantillon reste fixe (horizontal), le tube et le détecteur bougent de manière symétrique d'un angle θ, ceci permet de mesurer des poudres à des angles élevés (l'échantillon reste fixe), et facilite la mise en place de certains dispositifs comme un four autour de l'échantillon.



Figure 4 : Montage θ-θ

Le montage de Bragg-Brentano présente l'avantage de récolter le plus d'intensité, en effet, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il reconverge sur le détecteur
Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte-échantillon (θ-2θ) ou pour le tube à rayons X (θ-θ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre», puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.

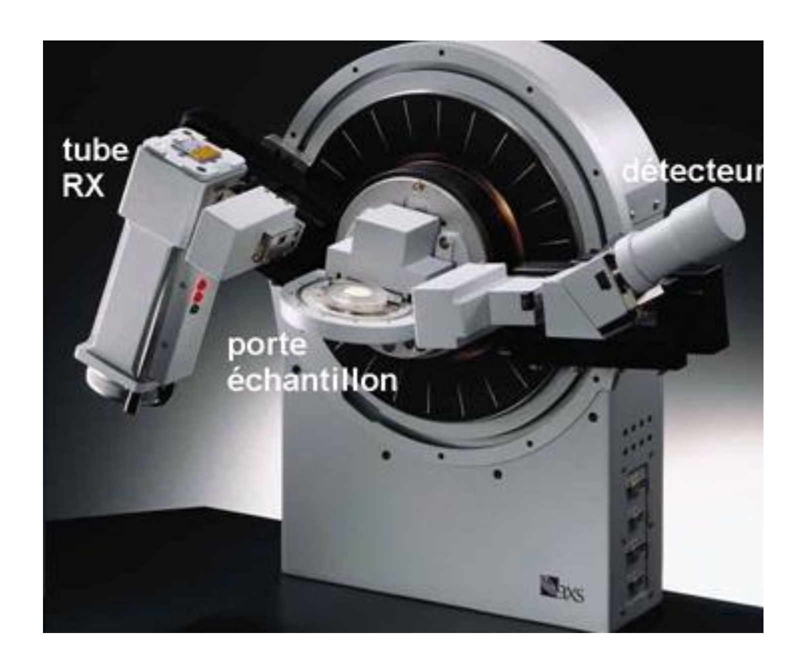


Figure 5 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8

III- Application du diagramme de poudres :

L'intérêt de cette méthode d'analyse réside dans le fait qu'elle n'est pas destructive. L'échantillon n'est pas transformé au cours de l'analyse et il peut resservir autant de fois qu'il est nécessaire.
Deux cas peuvent se présenter selon que l'échantillon comporte une seule phase, ou un mélange de deux phases.

- ***Cas d'une seule phase :***

L’analyse consiste à comparer les valeurs obtenues d_{hkl} des trois premières raies classées par ordre décroissant d’intensité, aux valeurs classées du fichier, puis on identifie l’ensemble du diagramme.

- ***Cas de deux phases :***

Lorsque l’échantillon est un mélange, les diagrammes sont superposés et certaines raies peuvent se confondre. Si l’on soupçonne l’existence de certains corps dans le mélange, on compare directement sur les diagrammes de chaque corps à celui du mélange. La présence d’un corps apparaît immédiatement et on peut déduire ces raies des autres.

Méthode Guinier-De Wolff

Principe :

La chambre de diffraction de Guinier-De Wolf est basée sur le principe de transmission, dans ce montage la focalisation a lieu après traversée de l’échantillon. Celui-ci est déposé sur une

plaque de faible épaisseur, en fine courbe, de manière à minimiser l'absorption. La plaque est placée à la circonférence de la chambre de diffraction.

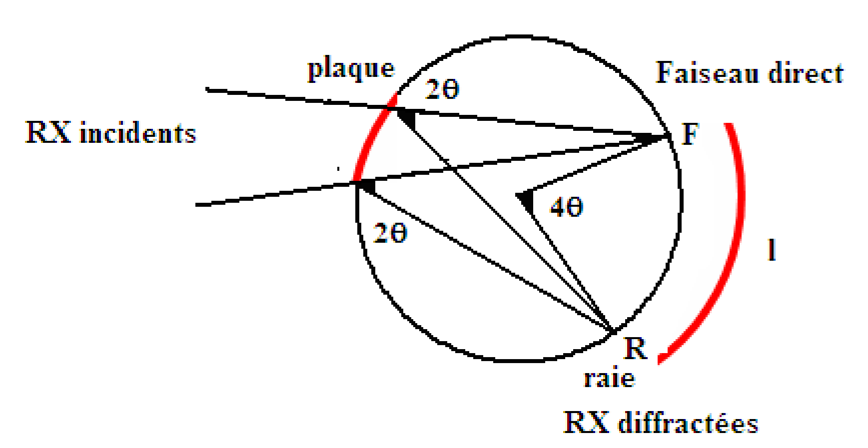


Figure 1 : Principe de la focalisation par transmission

Contrairement au montage par réflexion, le montage par transmission est favorable aux petits angles de diffraction.

- ***Détermination de l'angle de diffraction :***

Sur le film disposé sur le pourtour de la chambre cylindrique, on repère l'impact F du faisceau direct (rayon X incidents) et l'impact de chaque faisceau diffracté (raie R par exemple, figure 1). La longueur l de l'arc FR, mesurée sur le film est liée à θ (exprimé en degrés) par :

$$\frac{l}{4\theta} = \frac{circonf\acute{e}rencedelachambre}{360}$$

On utilise généralement des chambre de circonférence de 360mm, par suite l exprimé en mm, a la même valeur que 4θ en degrés.

$l_{mm} = 4\theta°$

La chambre de diffraction Guinier-De Wolf, basé sur ce principe, possède les caractéristiques suivantes :

- Un monochromateur focalise les rayons X incidents en F.
- La plaque porte-échantillon subit un mouvement de va et vient pour multiplier les orientations des microcristaux.
- Il est possible d'étudier simultanément quatre échantillons : tous se passe comme si on avait quatre chambres superposées, mai un filme unique permet de voir les quatre diagrammes disposés parallèlement et obtenus dans les même conditions.
- Il est possible de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée, en particulier pour minimiser la diffraction parasite responsable du font continu.

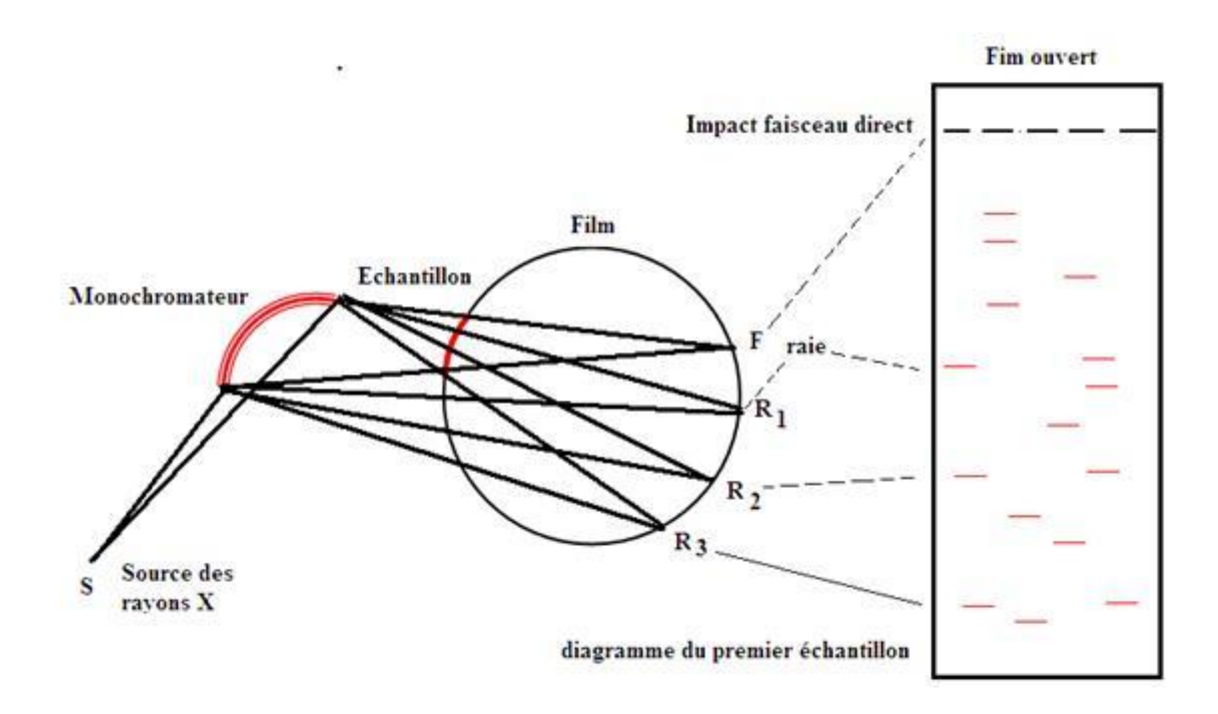


Figure 2 : Chambre de Guinier-De Wolf

Il existe des chambres pour l'étude des poudres dans des conditions spéciales : hautes ou basses températures, hautes ou basses pressions.

La chambre de **Guinier de Lenné** qui est basée sur le même principe que celui de Guinier-De wolf, permet d'enregistrer l'évolution du diagramme de poudres en fonction de la température, donc d'analyser directement les corps formés au cours d'une transformation physique ou chimique.

Conclusion :

Ce type de chambre présente plusieurs avantages sur la chambre de Deby-Scherrer :

- Le temps de pose est réduit et les raies sont plus fines, grâce à la focalisation.
- On peut diminuer nettement le font continu et procéder directement à des comparaisons de diagramme, ce qui est d'une grande utilité en analyse qualitative par rayons X.

Chapitre IV

Méthode des monocristaux

Un cristal unique, ou monocristal, est un cristal de dimensions suffisantes pour diffracté seul les rayons X et conduire à un rayonnement diffracté mesurable. A priori, on a intérêt à utiliser

un cristal volumineux. Les mesures sont plus rapides et on peut accéder aux faibles intensités. Mais deux difficultés apparaissent.

1- L'absorption des rayons x croit très rapidement avec la longueur traversée. Ce phénomène est une source d'erreur dans les mesures d'intensité, il s'agit de le minimiser.
2- L'ensemble du cristal doit baigner dans les rayons X afin que les mesures soient quantitatives. Un cristal volumineux nécessite un faisceau large de rayons X, il en résulte des faisceaux diffractés élargis, ce qui complique singulièrement les mesures.

On retient généralement des dimensions relativement faibles de l'ordre de 1/10mm de manière à utiliser un pinceau étroit de rayons X, et à déterminer la sphère d'Ewald avec précision.

Macle :

Lors de la croissance cristalline il arrive que deux ou plusieurs individus monocristallins se développent simultanément autour d'un axe commun, ou, de part et d'autre d'un plan commun. L'ensemble présente l'aspect extérieur d'un cristal unique. On l'appel macle.

On rencontre souvent des macles chez les composés minéraux. L'inconvénient de la macle est qu'elles risquent de passer pour un monocristal et de conduire à des résultats erronés. En effet, par superposition des réseaux réciproques on peut aboutir à un réseau unique. Les mesures d'intensités correspondantes conduisent à de résultats aberrants. Généralement, on observe des conditions de réflexion inhabituelles, et cela constitue un indice qui révèle l'existence d'une macle.

Méthode du cristal tournant

I- Principe :

Un monocristal de petites dimensions est placé au centre d'une chambre photographique cylindrique. On le fait tourner sur lui-même autour d'une de ses rangées [uvw], dans un domaine angulaire déterminé (qui peut atteindre la rotation complète) vitesse de l'ordre de 1tour/mn.

Un faisceau étroit de rayons X parallèle et monochromatique, de longueur d'onde λ, irradie le cristal, il n'y a diffraction que si un noeud du réseau réciproque se trouve sur la surface de la sphère de réflexion ($2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$).

Pour mener les nœuds du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald, on fait tourner le cristal autour d'un axe normal au faisceau incident. La rotation du cristal entraîne celle du réseau réciproque.

Si l'axe de rotation du cristal présente une orientation quelconque par rapport au réseau cristallin, le diagramme de diffraction est en général très complexe et inexploitable. Si par contre le cristal tourne autour d'une rangée $\mathbf{n}_{uvw}$, la figure de diffraction est particulièrement simple. En effet, la famille de plans réticulaires (uvw)* du réseau réciproque, d'équidistance d_{uvw*}, est normale à l'axe de rotation et lors de la rotation, ces plans réciproques vont découper sur la sphère d'Ewald des cercles S0, S1, S2 distants de D_{uvw*} (figure 1).

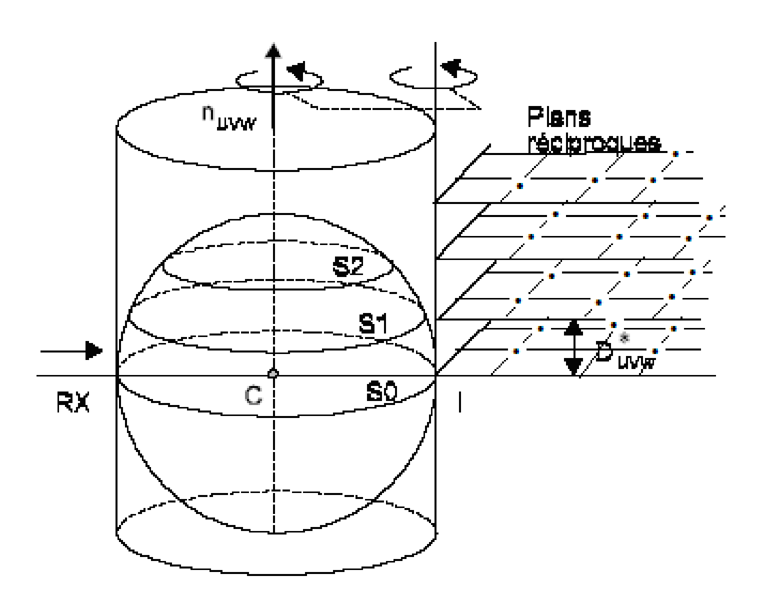


Figure 1 : Principe de la méthode du cristal tournant

Les rayons diffractés sont donc répartis sur une série de cônes de révolution de sommet C et s'appuyant sur des cercles, les taches de diffraction sont réparties sur une série de lignes parallèles, appelé **strates**. On appelle strates équatoriales, celle qui passe par la trace du faisceau direct (figure 2).

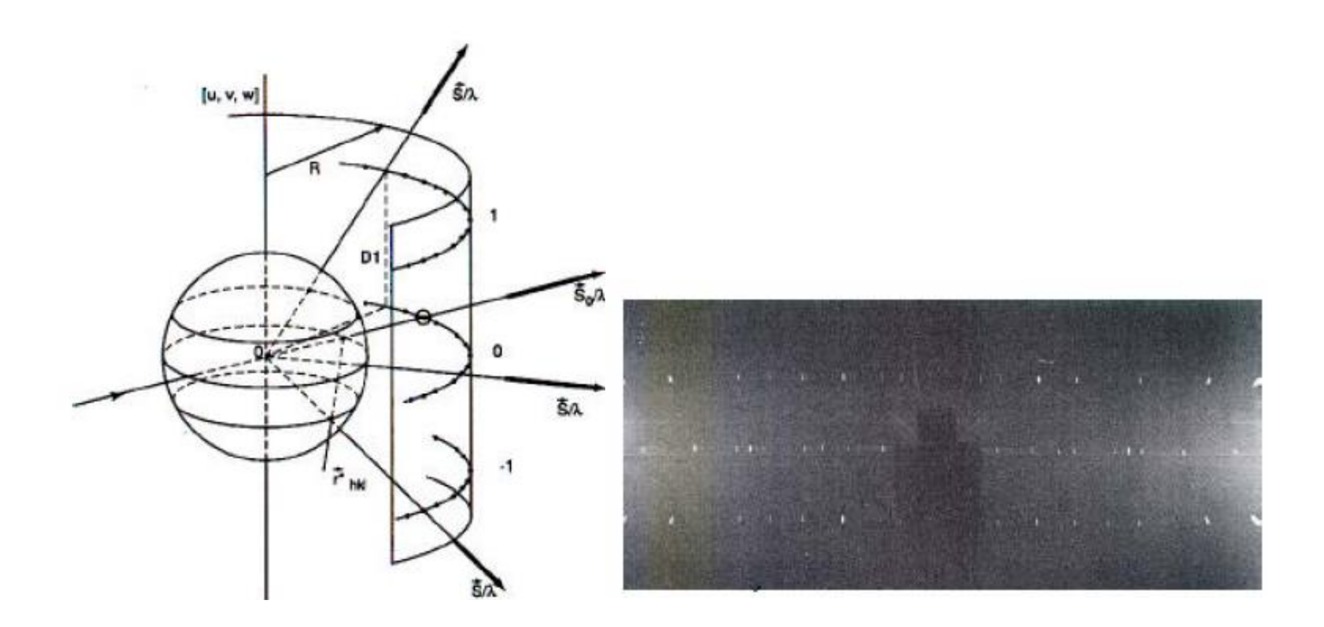


Figure 2 : Diagramme du cristal tournant

II- Utilité de la méthode:

Outre l'orientation des cristaux, cette méthode permet la mesure d'un paramètre direct de la maille (axe de rotation).
La mesure de la distance d'une strate d'ordre n à la strate équatoriale permet de déduire immédiatement du diagramme la valeur du paramètre de la rangée cristallographique parallèle à l'axe de rotation.

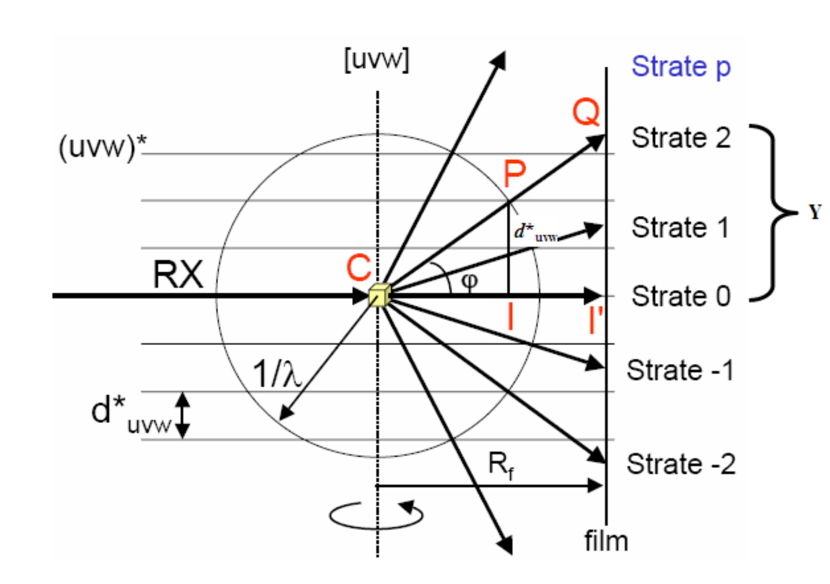
**** Démonstration :***

Soit le triangle CIP $\sin\varphi = \frac{IP}{IC} = \frac{d^*_{uvw}}{1/\lambda}$

Soit le triangle CI'Q $tg\varphi = \frac{I'Q}{R_f}$

$\varphi = Arctg\frac{y}{R_f}$ $\sin Arctg(\frac{y}{R_f}) = \frac{d^*_{uvw}}{1/\lambda}$

y : distance entre la strate d'ordre O et la strate d'ordre n



$$d^*_{uvw} = \frac{1}{d_{uvw}} \qquad d_{uvw} = \frac{n\lambda}{\sin(Arctg(\frac{y}{R}))}$$

Si on mesure la distance entre deux strates symétriques d'ordre n le paramètre direct est :

$$a(A) = \frac{n\lambda}{Sin(Arctg(\frac{Y}{2R}))} \quad ;$$

a : Paramètre direct

n : Ordre de la strate

λ : Longueur d' onde de la radiation

Y : Distance en mm entre 2 strates symétriques

R : Rayon de la chambre (R = 28,648 mm)

Méthode de weissenberg

I- principe :

Le cristal tournant a l'inconvénient de rassembler sur une droite les taches provenant d'un plan, les angles entre les rangées n'apparaissent pas, et il y a des risques de superposition.
L'objet de la méthode de weissenberg et de lever cette dégénérescence des différents niveaux du réseau.
On étudie séparément chacun des niveaux observés au cristal tournant. On étale sur l'ensemble du film les taches du niveau de manière à obtenir un diagramme bidimensionnel. Pour cela on prend soin d'éviter que les rayons diffractés par les autres niveaux ne viennent impressionner le film : un écran métallique (caches cylindriques) est prévu à cet effet. On déplace le film au cours de l'enregistrement, suivant un mouvement de va et vient synchronisé avec le mouvement de rotation du cristal, le film se déplace de 1mm lorsque le cristal tourne de 2degrés (ω° = 2x mm). Ainsi plusieurs strates d'ordre 0,1,2,3... peuvent être enregistrées conduisant à une image légèrement déformée des plans réciproques *h0l*, h1l*, h2l*, h3l**... correspondants (figure 1).

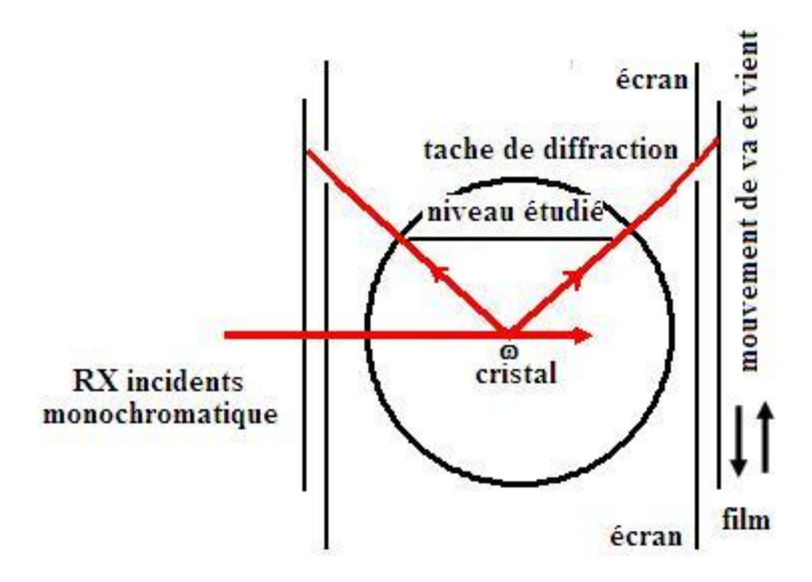


Figure 1 : Principe de la méthode de Weissenberg

La figure 1 présente une coupe du dispositif utilisé. Le cristal tourne autour d'un axe direct perpendiculaire au faisceau de rayons X monochromatique, placé au centre ω de la sphère d'Ewald : les directions de diffraction se confondent avec les rayons diffractés eux-mêmes.
Le film est cylindrique et entoure symétriquement le cristal. L'écran métallique est formé de deux cylindres disposés de façon à ne pas laisser passer que les rayons X diffractés par le niveau étudié.
Le mouvement de va et vient est maintenu durant le temps nécessaire pour que les taches soient suffisamment intenses.
Au cours d'une rotation de 360° on obtient trois droites de ponte 2 (ce sont les rangées centrales), qui dérivent d'une seule hélice enregistrée sur le film cylindrique.
Toute rangée centrale conduit à ce type de diagramme, mai son origine est décalée par rapport à l'origine 0 d'une longueur x_{mm} égale à la moitié de l'angle, en degrés, entre cette rangée et la rangée R. Pour les rangées non centrales on obtient des courbes de même allure les unes dans les autres.

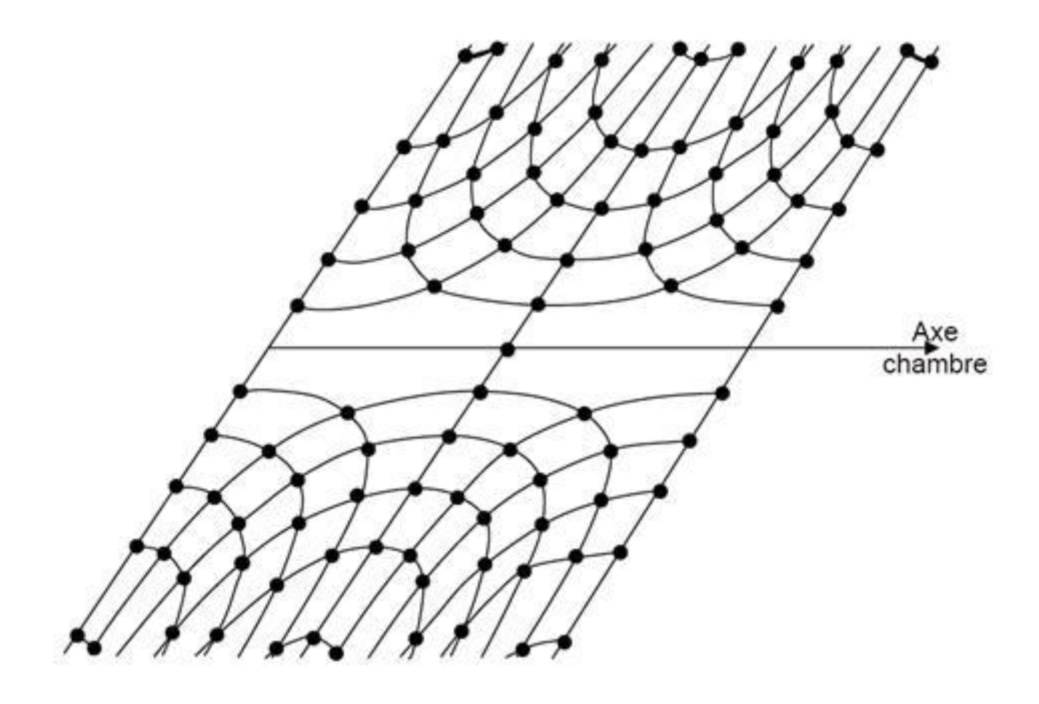


Figure 2: Diagramme de Weissenberg

II- Utilité de la méthode:

Les films obtenus permettent :

- La mesure des paramètres des deux axes réciproques perpendiculaires à l'axe de rotation du cristal ainsi que l'angle réciproque entre ces deux axes.

  Ainsi, si le cristal tourne autour de l'axe b, on déterminera a* et c* ainsi que l'angle β*.

Le paramètre réciproque est donné par la relation:

d* = 2sin [(L/2)sin arctg2)]/nλ

d*: paramètre réciproque en Å^{-1},

l: La distance (en mm) entre deux tâches symétriques d'ordre n,

λ: Longueur d'onde du rayonnement utilisé.

- L'angle entre les axes réciproques, qui est donné par :

θ* = 2 *x*

θ*: angle réciproque

x: distance en mm entre les deux axes (droites de ponte 2)

- **Démonstration :**

$$\frac{2\theta}{2\pi} = \frac{y}{2\pi R_f}$$

ω = θ

2θ = K.y soit y = 2x

ω = K.x

Les nœuds de [h00]* ou de [0k0]* sont alignés sur une droite de ponte 2.

Soit deux nœuds symétrique appartenant à la rangée [h00]*, distant de L.

2θ = K.y avec K = 2°mm^{-1}

Soit θ = y

Sachant y = 2x et tgσ = 2 soit σ= Arctg2

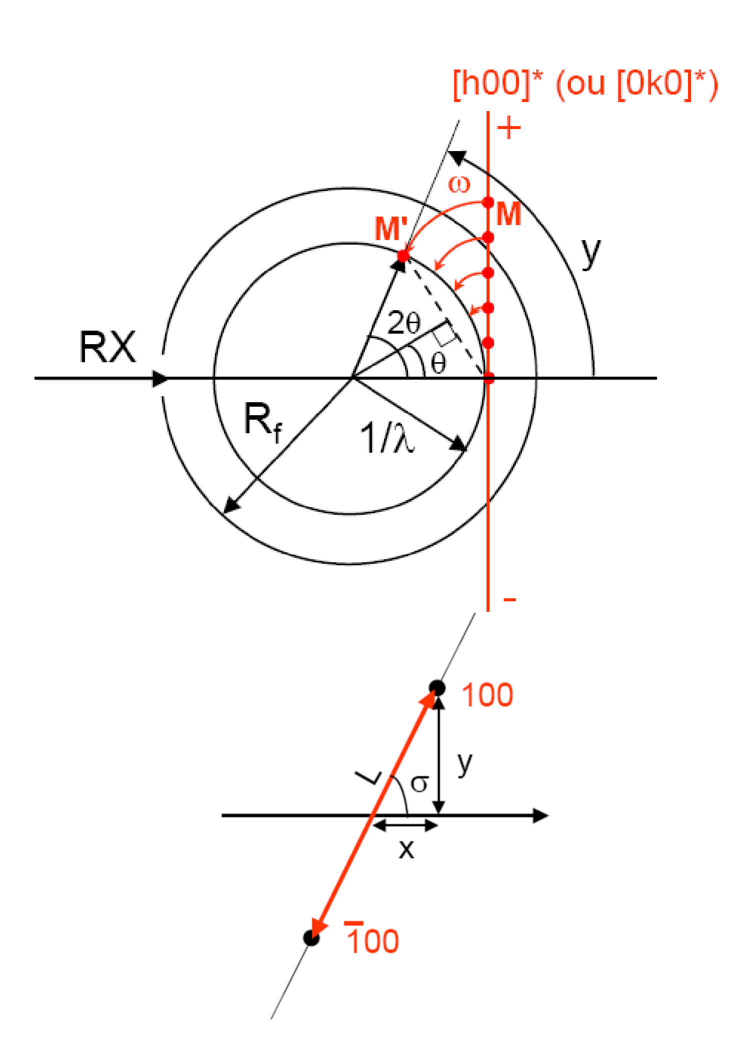
$$\sin(Arctg2) = \frac{y}{L/2}$$

2dsinθ = nλ et y = θ

2dsin [L/2sinArtg2] = nλ

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin[L/2\sin arctg2]}$$

$$d^* = \frac{2\sin[L/2\sin arctg2]}{n\lambda}$$



L'indexation des tâches des différentes strates et l'étude des extinctions systématiques permettent:

1- L'identification des modes de réseaux de BRAVAIS (P, C, I, ou F),

2- La mise en évidence des éléments de symétrie de position.

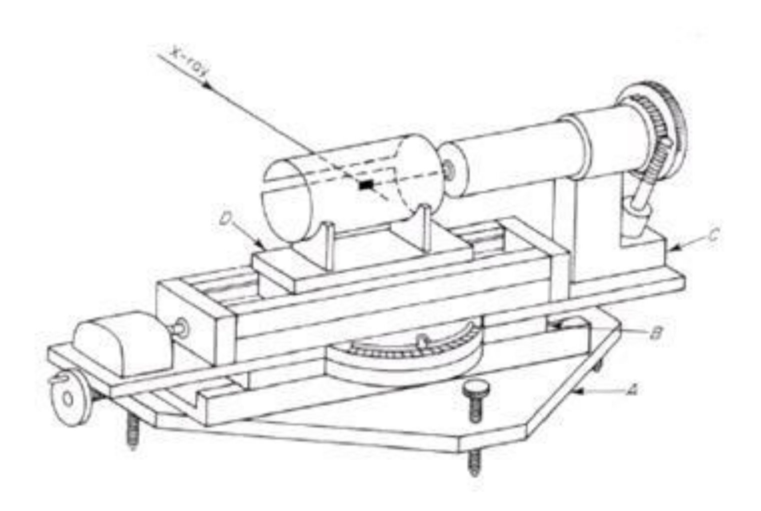


Figure 4 : Dispositif expérimental de la chambre de Weissenberg

Méthode de Laüe

I- Principe

Un monocristal est irradié par un faisceau étroit, parallèle, de **rayons X polychromatiques** contenant donc (avec des intensités variables) toutes les longueurs d'onde entre une limite inférieure λM et une limite supérieure λm (dans ce but on fait appel au "fond continu" d'un tube à rayons X). Nous aurons donc en présence un réseau réciproque et une suite de sphères d'Ewald tel que : λm < λ < λM. Ces sphères, centrées sur les rayons X incidents, sont tangentes entre elles à l'origine I du réseau réciproque.

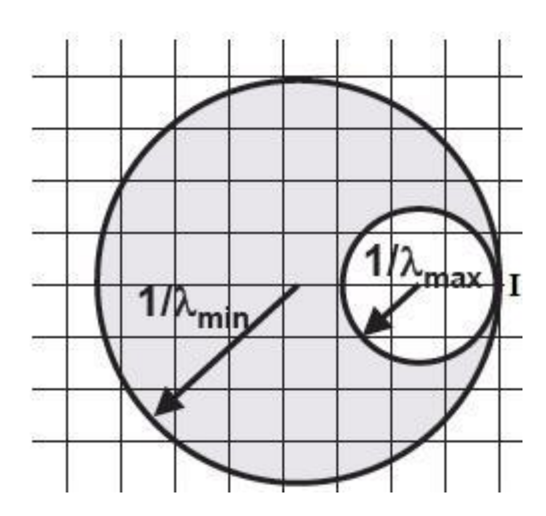


Figure 1 : Diffraction dans la méthode de Laüe

Chacun des nœuds compris dans l'espace entre la sphère de rayon $\frac{1}{\lambda_{\max}}$ et la sphère de rayon $\frac{1}{\lambda_{\min}}$, rencontre une sphère d'Ewald de rayon $\frac{1}{\lambda}$ avec $\lambda_{min} < \lambda < \lambda_{max}$.

Chaque famille de plans atomiques "sélectionne" dans le spectre la longueur d'onde qui lui convient pour vérifier la loi de Bragg et donner lieu à une réflexion sélective intense.

II- réalisation expérimentale :

Un film photographique plan, F, est disposé perpendiculairement au faisceau incident, le cristal étant placé au point C. On utilise l'émission du fond continu produit par une anticathode formée d'un élément lourd et on choisit couramment le tungstène avec une tension de 50 à 70 kV. Le cristal est orienté de façon qu'un de ses éléments de symétrie soit parallèle au faisceau de RX incident. La distance film cristal est réduite afin d'augmenter le nombre de taches et de diminuer le temps de pose.

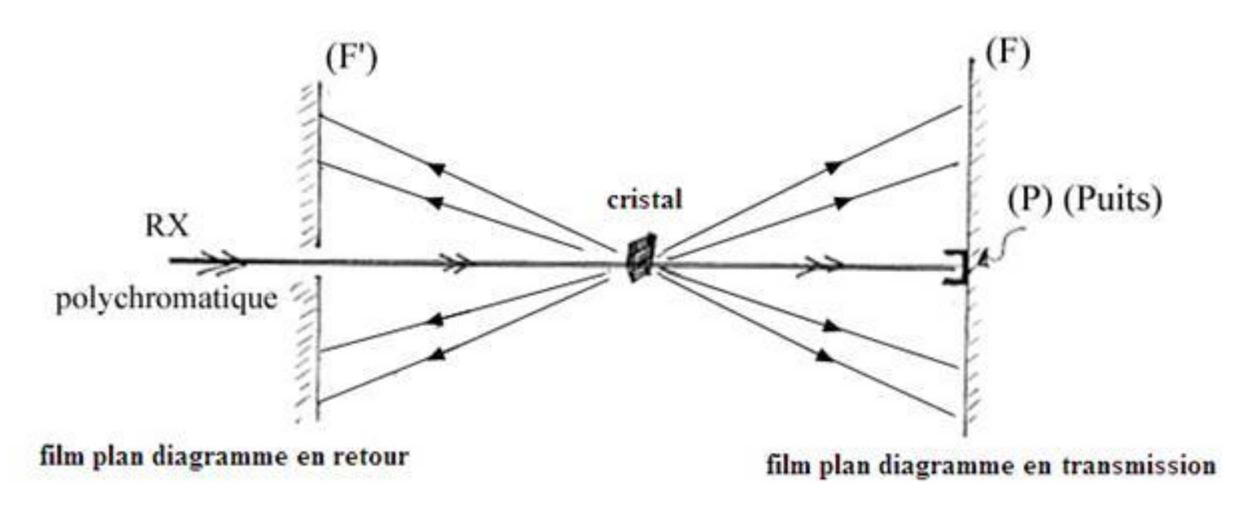


Figure 1 : Dispositif expérimental

Le faisceau transmis à travers le cristal, très intense, est arrêté par un piège P (puits). Un certain nombre de faisceaux diffractés par des plans en conditions de Bragg sont visibles de part et d'autre de la tâche directe.

Les clichés sont enregistrés soit en **transmission (**$2\theta < 90°$) où le film plan est disposé en arrière (échantillons minces ou peu absorbants), soit en **retour (réflexion)** où le film plan est disposé en avant et permet d'enregistrer les rayons diffractés correspondant à des incidences de Bragg supérieures à 45°, $2\theta > 90°$ (échantillons massifs). Le film est percé en son centre pour laisser passer le faisceau direct.

Dans la pratique, un seul des deux diagrammes suffit pour les applications usuelles de la méthode de Laüe.

Un intérêt de la méthode de Laüe réside dans sa facilité de mise en œuvre, pas de mouvement du cristal, film plan immobile, rayon X à l'état brut, temps de pose court.

II- Aspect et interprétation des diagrammes :

Après développement du film on observe des tâches qui représentent les impacts des rayons diffractés.
Dans les diagrammes en transmission les taches se regroupent en courbes de formes elliptiques. Chacune des ellipses ayant un sommet au centre du film.

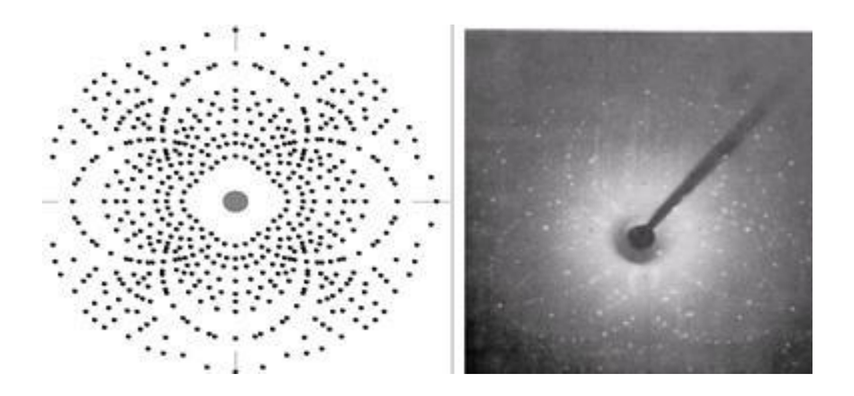


Figure 2 : Clichés de Laüe en transmission

Dans le diagramme en réflexion, les taches se regroupent suivant des courbes d'allure hyperbolique.

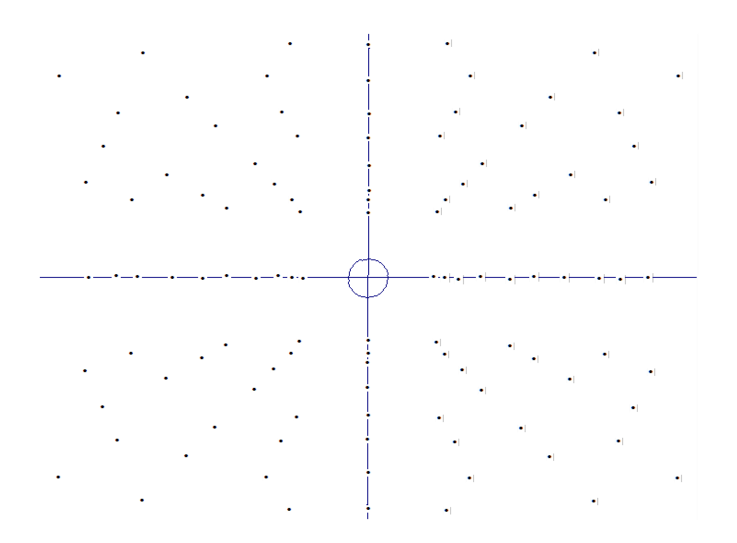


Figure 3 : Clichés de Laüe en retour

III- Utilité de la méthode de Laüe :

La méthode de Laüe sert essentiellement à orienter un axe du cristal suivant la direction des rayons X incidents. D'une façon générale, elle permet de connaître l'orientation du cristal par rapport aux rayons X incidents.
Si le cristal possède un élément de symétrie d'ordre S (axes ou miroirs) et si celui-ci est orienté parallèlement au faisceau de RX incident, la disposition des tâches de diffraction sur le film présentera la symétrie de cet élément.

Méthode de Précession ou de Buerger

I- Principe

La méthode de précession ou de Buerger permet l'obtention d'une image non déformée des différents plans du réseau réciproque. Le monocristal ne tourne plus autour d'un axe direct, mais autour d'un axe inverse. Le faisceau de rayons X monochromatique est perpendiculaire à l'axe inverse (axe de rotation). Pour chaque axe réciproque, il existe un plan direct qui lui est perpendiculaire et donc parallèle au faisceau de rayons X. La méthode de Buerger consiste à diriger un axe directs dans le faisceau des rayons X autour du quel il va précesser (décrire un cône), par suite de précession de l'axe réciproque autour de l'axe perpendiculaire.
Un film photographique est maintenu parallèle au plan du réseau réciproque à enregistrer.
Ce plan coupe la sphère de réflexion suivant un cercle (cercle de réflexion). Si on fait osciller ce plan par un mouvement de précession, le cercle de réflexion balaiera une partie du plan réciproque et rencontrera des nœuds qui, situés à ce moment sur la sphère d'Ewald, correspondront à des faisceaux diffractés.

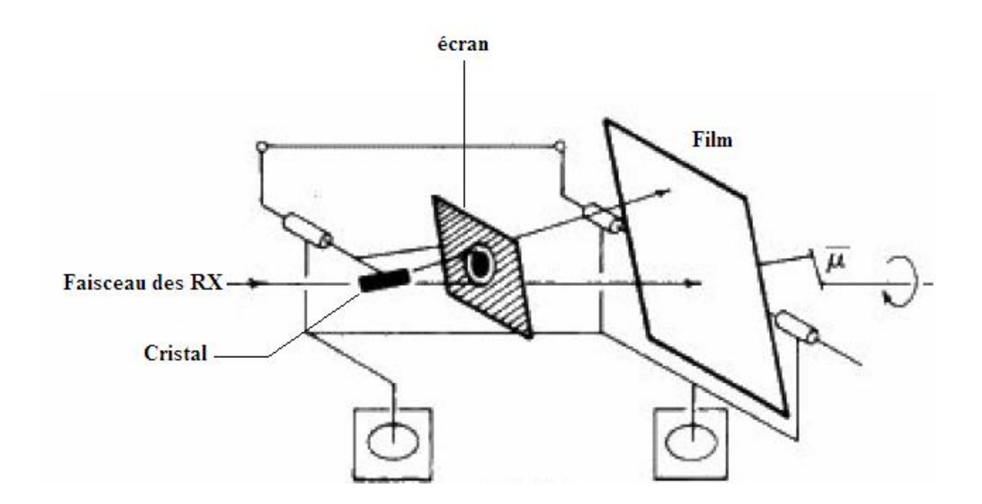


Figure 1 : Montage de la chambre de Burger

1- Mouvement de précession

Soit un plan (P) susceptible de tourner librement autour d'un de ses points O et soit sa normale ON. Par ailleurs, soit un cercle (C) dont le plan est parallèle à (P), et l'axe confondu avec ON.



Figure 2 : Mouvement de précession

En faisant pivoter le plan (P) autour de O, on écarte sa normale de sa position initiale d'un angle μ de façon à ce qu'elle s'appuie sur (C).

Le mouvement décrit par le plan (P) lorsque sa normale décrit le cône d'angle μ défini par (C) est un **mouvement de précession**.

La position initiale de ON (l'axe du cercle (C)) est **l'axe de précession**.

- μ : est l'angle de précession.

[Cet angle est réglable de 0 à 30° sur les chambres habituelles].

2- Mécanisme d'une chambre de précession

Pour que le film et le plan réciproque choisi restent parallèles, il faut imposer le même mouvement de précession au film et au réseau réciproque, c'est-à-dire au cristal. C'est pourquoi le film et le cristal sont montés sur des cardans (articulations à 2 axes rectangulaires), le film étant entraîné dans un mouvement de précession par un arc de cercle (voir figure 3) lui-même entraîné dans un mouvement de rotation par un moteur à réducteur. L'arc de cercle, gradué, permet de fixer la valeur de l'angle de précession μ. Le mouvement du film est transmis au cristal par un bras coudé homothétique.

3-Enregistrement du niveau zéro

Le niveau zéro correspond au plan réciproque passant par l’origine I du réseau réciproque (ici on la notera I). On a matérialisé ce plan réciproque sur la figure suivante. Le cercle en pointillés matérialise la limite de l’aire balayée par le cercle de réflexion d’Ewald sur le plan réciproque et son image sur le plan film (dans la pratique, celui-ci fait environ 10 cm de diamètre).

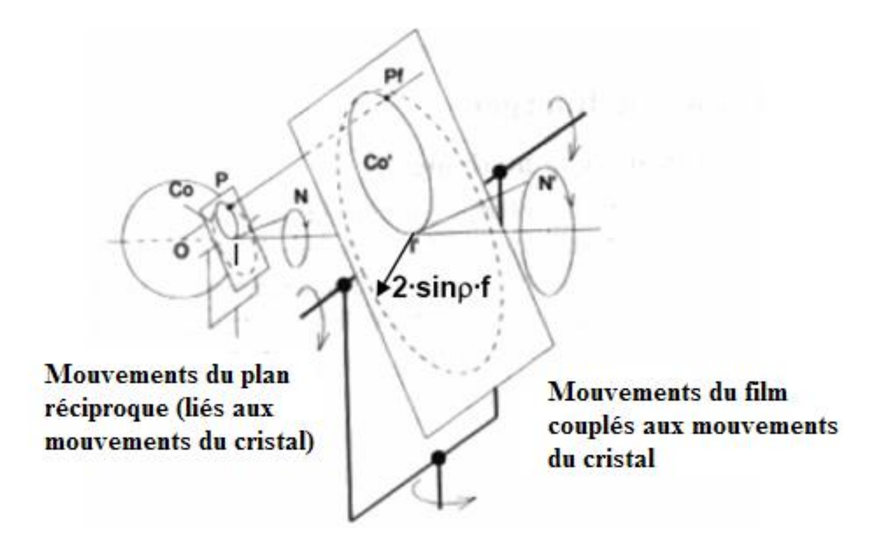


Figure 3 : Méthode de précession

4- Enregistrement du niveau n

Le plan réciproque du n^ième niveau se trouve en avant, à la distance dn du plan du niveau zéro. Pour que l’enregistrement se fasse à la même échelle que pour le niveau zéro (sans distorsion), il faudra déplacer le film, vers le cristal, de d'_n .



Figure 4 : enregistrement du niveau n

5- Ecran à fente circulaire

Il faut isoler le cône de faisceaux réfléchis correspondant au seul niveau exploré. C'est le rôle d'un écran à fente circulaire que l'on place en avant du film.

Un écran de diamètre 2r doit être placé à la distance D du cristal donnée par :

$D = r \cot g\ \nu$, avec : ν : demi-angle au sommet du cône de faisceaux diffractés.

On calcule ν par la relation suivante :

$dn = ST - STn = (\cos\mu - \cos\nu) / \lambda$, avec μ : angle de précession

$\cos\nu = \cos\mu - \lambda dn$



Figure 5 : montage avec écran

II- Utilité de la méthode

Les films obtenus permettent :

- La mesure des deux paramètres réciproques perpendiculaires à l'axe cristallographique (// aux rayons X) en utilisant la relation suivante:

$dd^* = R\lambda$.

d: Distance entre deux taches voisines (mesurée en mm sur le film).

d*: Paramètre réciproque

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé.

R = Facteur correcteur d'échelle (constante de réflexion R= 60 mm).

- La détermination de l'angle réciproque correspondants qui se fait directement sur le film.

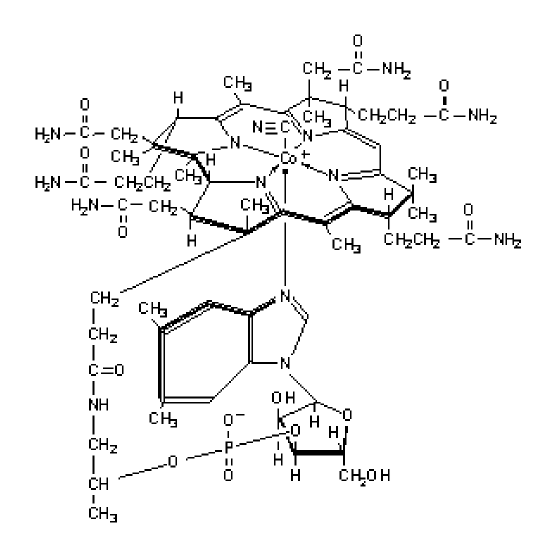
- ➢ De déterminer les extinctions systématiques (taches absentes) caractéristiques du type de réseau de bravais, des différents éléments de symétrie de positions et de remonter au groupe d'espace, on indexation sur les films les taches présentes.

Remarque :

La méthode de Weissenberg ainsi que la méthode du cristal tournant, permettent d'explorer des **plans réciproques perpendiculaires à l'axe de rotation** du cristal, par contre, la méthode de Buerger explore les **plans réciproques parallèles à l'axe de rotation** du cristal. D'où la possibilité d'enregistrer des plans de directions différentes avec un même réglage du cristal (système Explorer).

Conclusion :

La diffraction X est une méthode très puissante d'analyse des structures. La taille de la molécule ne semble pas être une limite. La structure de la vitamine B 12, soit près de 200 atomes, a été résolue avec succès. La structure de la pénicilline a été un triomphe de la cristallographie puisqu'elle fût déterminée avant que les organiciens ne connussent la formule développée. Certains chercheurs sont actuellement engagés dans des analyses de structure de molécules comportant plus de mille atomes.



Structure de la vitamine B12